

(AF)

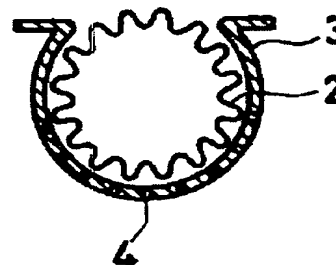
**CARRIER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER**

**Patent number:** JP61025157  
**Publication date:** 1986-02-04  
**Inventor:** YAMAMOTO MIKIO; NOGUCHI KOJI  
**Applicant:** HITACHI METALS LTD  
**Classification:**  
- **international:** G03G9/10  
- **european:** G03G9/107  
**Application number:** JP19840144126 19840713  
**Priority number(s):** JP19840144126 19840713

Report a data error he

**Abstract of JP61025157**

**PURPOSE:** To obtain an image having high image density and high quality and to extend the life of a carrier by pelletizing soft magnetic ferrite powder to bar-shaped particles then sintering the particles and forming the carrier for an electrostatic charge developer. **CONSTITUTION:** The oxide of bivalent metals (Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, Ba, Li, etc.) and iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are mixed at a prescribed ratio and the mixture is calcined at 800-1,000 deg.C and is pulverized. The pulverized powder is charged into a vessel 3 and a rotor 2 is rotated, then the bar-shaped particles are extruded from small holes 4. The bar-shaped particles are sintered at 1,000-1,300 deg.C and are then classified, by which the ferrite carrier is obtd. The image having the high image density and high quality is thus obtd. and the life of the carrier is extended.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-25157

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月4日

G 03 G 9/10

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像剤用キャリア

⑮ 特 願 昭59-144126

⑯ 出 願 昭59(1984)7月13日

⑰ 発 明 者 山 本 幹 夫 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内  
⑱ 発 明 者 野 口 浩 司 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内  
⑲ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 竹本 松司

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像剤用キャリア

## 2. 特許請求の範囲

(1) 軟磁性を示すフェライト粉末を造粒後焼結して得られた粒子からなる静電荷像現像剤用キャリアにおいて、前記粒子がフェライト粉末を棒状粒子に造粒後焼結して得られた粒子からなることを特徴とする静電荷像現像剤用キャリア。

(2) 上記棒状粒子は押出し法により造粒されたものである特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像剤用キャリア。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電子写真法、静電記録法あるいは静電印刷法等に使用される静電荷像現像剤用キャリアに関する。

## 従来の技術

酸化亜鉛、セレン、有機光導電体もしくはマイ

ラー(商品名)で被覆された酸化カドミウム等の画像担体表面に形成された静電荷像を磁気ブラシ法により可視像化するための現像剤としては、磁性キャリアと、トナーと称する着色樹脂微粉末との混合粉体である二成分系現像剤が従来から使用されている。この二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法は、キャリアとトナーを所定の比率で混合し、両者を摩擦帯電せしめて、所定の極性に帯電したトナーのみを画像担体表面に付着させるもので、絶縁性トナーを使用するため転写が容易であるという利点がある。

上記二成分系現像剤におけるキャリアとしては、例えば、特公昭47-19398号、同48-8138号、特開昭49-17740号および同50-127640号の公報に記載されている様な鉄粉キャリアが多く使用されており、キャリアの疲労防止および摩擦帯電特性の安定化のために、通常は鉄粉の表面に酸化処理を施し、更に有機重合体で被覆することも行われている。

しかして、この鉄粉キャリアには、長期間の使

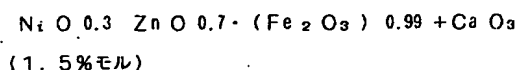
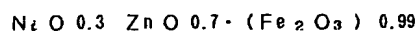
用に伴い粒子表面にトナーの被覆が形成されたり、粒子の表面の酸化物が欠落するため、キャリア粒子の抵抗が大幅に変化して摩擦帯電特性が不安定となるという問題がある。その結果現像して得られた画像の濃度が低下したり、カブリが増大するという不具合が生ずる。

そこで、鉄粉キャリアの代わりに、例えば、特公昭53-15040号公報、特公昭56-52305号公報および特開昭58-145621号公報に記載されているように軟磁性を示す金属酸化物粒子からなるフェライトキャリアを用いることが提案され、実用化されている。このフェライトキャリアは、鉄粉キャリアに比べて科学的に安定で使用中の抵抗変化が少ない見掛け密度が低い（鉄粉の約2/3）ため、軽くて現像剤搬送時のトルクが小さくて済む等の利点がある。フェライトキャリアは、また飽和磁化も鉄粉キャリアより小さいため、流動性、攪拌性にすぐれており、軟らかい磁気ブラシが形成され、従って画質（特に中間調の再現性）が優れているという利点がある。

た粒子からなる静電荷像現像剤用キャリアにおいて、前記粒子がフェライト粉末を棒状粒子に造粒後、焼結して得られた粒子からなるようにした静電荷像現像剤用キャリアにある。

#### 作用

本発明に係るフェライトキャリアは、具体的には適当な金属酸化物と鉄酸化物との完全混合物より構成され、結晶学的にはスピネル、ペロブスカイト、六方晶、ガーネットあるいはオルソフェライト構造を有する軟磁性材料として特徴づけられ、即ち、ニッケル、亜鉛、マンガン、マグネシウム、銅、リチウム、バリウム、バナジウム、クローム、カルシウム等の酸化物と3価の鉄酸化物との焼結体である（例えば特開昭58-202456号公報参照）。具体的な組成としては以下のようなものが挙げられる。



また、鉄粉キャリアの場合も同様であるが、寿命の点から現在実用化されているフェライトキャリアは、実質的に球状化した粒子（以下単に球状粒子という）からなっている。

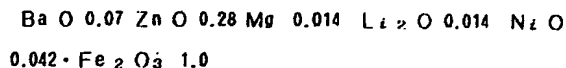
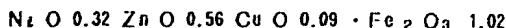
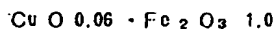
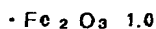
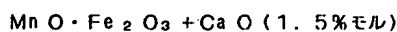
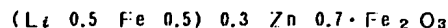
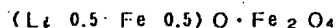
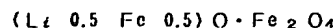
#### 発明の解決しようとする問題点

しかして、前記球状粒子からなるキャリアは、現像電極効果が弱まるため現像性が低下し、画像濃度の安定性が悪いという問題点がある。換言すれば、球状粒子からなるキャリアとトナーを混合して調整した現像剤を使用すると、現像条件（現像ギャップ、表面電位、トナー濃度等）を厳密に設定しないと高品質の画像が得られにくくなり、実用上大きな問題となる。

本発明は、上述した問題点を解消し、画像濃度の高い高品質の画像が得られ、しかもキャリアの寿命を長くすることができる静電荷像現像剤用キャリアの提供にある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、上記問題点を解決するために、軟磁性を示すフェライト粉末を造粒後焼結して得られ



一般に、上述した種々の組成を有するキャリアは、次のような各工程を経て製造される。まず2価の金属（Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, Ba, Li等）の酸化物と酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）を所定の比率で混合し、得られた混合物を800～1000℃の温度で仮焼し、しかる後、粒径数 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎する。次に、この粉碎粉を、必要に応じ粘結剤（例えばPVA）を加えて加熱雰囲気中で

霧露乾燥して球状粒子を得る。そして、得られた球状粒子を1000～1300℃の温度で焼結してから分級して所定の粒度分布を有する球状フェライトキャリアが得られる。

しかして、球状粒子からなるフェライトキャリアは、前述した通りの欠点を有している。

そこで、かがる欠点を排除すべく本発明者等が鋭意検討した結果、第1図に示すような棒状の粒子形状を有する粒子からなるキャリア1により、高品質の画像が得られることを見出した。また、 $d_1/d_2$ の比は、1.5～5の範囲がよいことも見出された。

すなわち、球状粒子からなるキャリアを用いて磁気ブラシ現像を行うと、磁気ブラシの穂は、直線的になって磁気ブラシと画像担体表面との接触時間が短くなることから、現像性が低下(画像濃度が低下)してしまう。これに対して異形粒子からなるキャリアを使用すると、磁気ブラシの直線性が柔げられる。そのため、現像剤の混合能力が増し、しかも、磁気ブラシの山の部分の現像電

極効果が大きくなるので、現像性が向上し、従って高い画像濃度が得られる。

この棒状粒子を得る方法としては種々考えられるが、例えば、押出成型機もしくは第2図に示すような、オシレータ式造粒機により容易に得ることができる。

第2図において、2はローター、3は容器、4は容器3に複数個設けられた小孔である。

第2図の装置によれば、粉碎粉を容器3内に投入し、ローター2を回転させると、小孔4から第1図に示すような棒状粒子が押し出される。

このようにして得られた棒状粒子からなるキャリア1は、以下のような物性を有することが、画質や、キャリア引きの防止の上で好ましい。

キャリア物性のうち飽和磁化( $\sigma_s$ )は40～90emu/grの範囲とすることがある。これは $\sigma_s$ が40emu/gr未満であると、現像用磁石ロールの磁力を大きくしても(例えば非磁性スリーブ上で850G以上)スリーブ上からキャリアが離脱して感光体表面に付着し易くなり、一方 $\sigma_s$

が90emu/grを超えると搬送性が強すぎてトナーが変形または破壊し、また磁気ブラシの穂が硬くなり、中間調の再現性が悪くなるからである。

粒度分布は、20～200 $\mu$ mの範囲とする必要がある。すなわち、キャリア粒子の粒径は小さい程比表面積が大となり、最大トナー濃度を高くでき、かつ耐久性も向上し、画質もキメが細くなるので、200 $\mu$ m以下とする必要がある。ただし20 $\mu$ mの微粒子の量が増加すると(例えばキャリア全重量の30～40%)、現像性が向上して画像濃度は向上するが、感光体表面へのキャリア付着が発生し易くなるので実用的では無く、20 $\mu$ m以下微粒子の量は30重量%以下が適当である。

またキャリアの抵抗は、現像条件(感光体の種類、現像ギャップ等)によって適宜設定すればよいが、一般的には低すぎるとキャリアへ付着が発生し、一方高すぎるとエッチ効果が強まり、ベタ黒画像濃度が不均一となるので、 $10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot cm$ の範囲がよい。このキャリアの抵抗は、例

えば焼成条件を変える(具体的には焼成時の平衡酸素分圧を変える)ことによって調整できる。

さらに、本発明においては、前述したトナーのスベント現象を防止し、その耐久性を高めるためにキャリア粒子の表面をトナー粒子に対して非粘着性の樹脂で被覆することもある。このような樹脂としては、公知の適当な樹脂材料(例えば特開昭51-3238号公報参照)を用い得るが、例えば四フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。被覆樹脂の量は使用条件に応じて適宜調整をすればよいが、十分な耐久性と摩擦帯電性を得るために、コアに対して0.1～5重量%の範囲が適当である。

前記本発明のキャリアと共に使用されるトナーは、公知のトナー組成物が使用でき(例えば特開昭58-150957号、同58-150958号、同58-196549号、同57-60341号、同57-60342号の各公報参照)、またキャリアとトナーの混合比率は、トナー濃度で

3～10%の範囲が適当である。

なお、本発明におけるキャリアの抵抗は次の装置および方法によるものとする。

第3図は抵抗測定装置の概略図である。同図において、5は試料、6は上部電極、7は絶縁性円筒（例えばテフロン（商品名）製パイプ）、8は下部電極、9は電流計、10は電圧計、11は定電圧直流電源である。

上記装置によれば、絶縁性円筒7内に試料（キャリア）を静かに充填し、ついで上部電極6を試料5の上に載置してから上、下電極間に約200Vの電圧を印加し、電流計7により電流を読取り抵抗を算出する。

また、本発明におけるキャリアの磁気特性は、振動試料型磁力計（東英工業製VSM-3型）を用いて、測定した値である。

#### 実施例1

モル比でBaO15%、ZnO25%、NiO10%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>60%となるように各原料を秤量し、高速攪拌型混合機で乾式混合した。得ら

#### 実施例3

モル比でNiO15%、ZnO35%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50%となるように各原料を秤量し、ついで、実施例1と同様の条件でフェライトキャリア（No.3）を製造した。

#### 実施例4

モル比でNiO19.5%、ZnO28.5%、MnO1.5%、CuO35%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50%となるように各原料を秤量し、ついで、実施例1と同様の条件でフェライトキャリア（No.4）を製造した。

#### 実施例5

モル比でLiO15%、ZnO35%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50%となるように各原料を秤量し、ついで、実施例1と同様の条件でフェライトキャリア（No.5）を製造した。

上記実施例および比較例のフェライトキャリアを用いて、トナー濃度3%にて現像剤を調整し、市販の電子写真複写機（小西六社製U-Bix3000機）にて作製した。得られた画像の評価結果

れた混合粉を900℃の温度で2時間仮焼し、ついで仮焼粉を湿式ボールミルに投入して粒径1μm以下の粒子に粉碎した。得られた造粒スラリーに粘結剤（PVA）を加えて第2図に示す装置にて焼結した。ついで1300℃の温度で2時間、空气中で焼結し、しかる後分級して粒径63～125μmの棒状のフェライトキャリア（No.1： $\sigma_s = 60 \text{ emu/gr}$ 、抵抗率 $= 3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を得た。

#### 比較例1

同様の原料の調合を行い、パン型造粒機により、球状のフェライトキャリア（No.1'）を得た。

#### 実施例2

スチレン-アクリル共重合体（日立化成製）を実施例1のフェライトキャリア100gr当たり5grの割合で、100～120℃の条件下、ベルスター型の循環流動化ベッドにてスプレーし、ついで、180～200℃の炉内において30分間硬化した。ついで、炉から取出して空气中で室温まで冷却して被覆キャリア（No.2）を得た。

は、同じく第1表に示す通りである。

第1表

キャリア No.	1	1'	2	3	4	5	
キャリア形状	棒 状	球 形	棒 状	棒 状	棒 状	棒 状	
見掛密度 ( g/cc )	2.05	2.28	2.01	2.06	1.98	2.03	
流動率 ( sec / 5g )	35.6	27.8	37.3	35.1	38.2	38.0	
画 質	濃 度	1.45	1.23	1.42	1.48	1.46	1.43
	地カブリ	OK	OK	OK	OK	OK	OK
寿 命 ( 10 <sup>4</sup> 枚 )	>5	3.5	>5	>5	>5	>5	

第1表から本発明に係る棒状キャリア（No.1、No.2～No.5）は従来の球形キャリア（No.1'）と比較して見掛け密度が小さく、画像濃度が高く、しかも寿命が長くなることがわかる。

#### 発明の効果

以上述べたように、本発明に係る静電荷像現像剤用キャリアを用いて調整した現像剤によれば画像濃度の高い高品質の画質が得られ、しかもキャリアの寿命を大幅に長くすることができる。

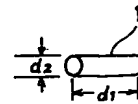
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るキャリアの外観斜視図、

第2図は、本発明に係るキャリアの製造に使用されるらいかい機の一例を示す概略断面図、第3図は、キャリア抵抗の測定装置の概略断面図である。

1…棒状粒子からなるキャリア。

第 1 図



特許出願人

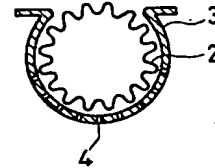
日立金属株式会社

代理人

弁理士 竹本 松司



第 2 図



第 3 図

